

PAT-NO: JP404003314A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04003314 A  
TITLE: MAGNETIC RECORDING MEDIUM AND PRODUCTION THEREOF  
PUBN-DATE: January 8, 1992

## INVENTOR-INFORMATION:

| NAME            | COUNTRY |
|-----------------|---------|
| UEDA, HIDEYUKI  |         |
| SAKAI, MASAYUKI |         |
| TAKAI, YORIKO   |         |

## ASSIGNEE-INFORMATION:

| NAME                           | COUNTRY |
|--------------------------------|---------|
| MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD | N/A     |

APPL-NO: JP02106161  
APPL-DATE: April 20, 1990

INT-CL (IPC): G11B005/702  
US-CL-CURRENT: 427/130

## ABSTRACT:

**PURPOSE:** To obtain the magnetic recording medium having excellent durability by mixing three kinds of binders varying in the reactivity (gel molar fraction) from a crosslinking agent (polyisocyanate compd.) and specifying the reactivity of the binder compsn. and the crosslinking agent to  $\geq 80\%$ .

**CONSTITUTION:** The three-dimensional network structure which is insoluble and inmeltable in a solvent is formed by the addition reaction between functional groups (isocyanate group and hydroxyl group) and consequently, the tough coated films are formed and the durability of the magnetic layer is improved. The generation of flaws on the surface of the magnetic layer and the generation of drop-outs by the powder dislodged from the magnetic layer are obviated. Further, three kinds of the binders are added in order of the lower reactivity with the crosslinking agent at the time of preparing a magnetic coating material, by which the adsorption layer effective for the dispersion of the magnetic particles is first adsorbed by the binder having the low reactivity with the crosslinking agent without strongly adsorbing and fixing the binder having the good reactivity with the crosslinking agent. The durability of the magnetic layer is, therefore, greatly improved while the electromagnetic conversion characteristics are assured.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平4-3314

⑬ Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)1月8日

G 11 B 5/702

8721-5D

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 磁気記録媒体およびその製造方法

⑯ 特 願 平2-106161

⑰ 出 願 平2(1990)4月20日

|         |             |                  |             |
|---------|-------------|------------------|-------------|
| ⑱ 発 明 者 | 植 田 英 之     | 大阪府門真市大字門真1006番地 | 松下電器産業株式会社内 |
| ⑲ 発 明 者 | 界 政 行       | 大阪府門真市大字門真1006番地 | 松下電器産業株式会社内 |
| ⑲ 発 明 者 | 高 井 よ り 子   | 大阪府門真市大字門真1006番地 | 松下電器産業株式会社内 |
| ⑳ 出 願 人 | 松下電器産業株式会社  | 大阪府門真市大字門真1006番地 |             |
| ㉑ 代 理 人 | 弁理士 栗 野 重 孝 | 外1名              |             |

明 細 書

1、発明の名称

磁気記録媒体およびその製造方法

2、特許請求の範囲

- (1) 非磁性支持体上に強磁性体金属粉末およびバインダーを含む磁性層が形成されてなる磁気記録媒体であって、上記バインダーとして架橋剤(ポリイソシアネート化合物)との反応率(ゲル分率)の異なる3種類を用い、上記3種類のバインダーを混合してなるバインダー組成と架橋剤との反応率が80%以上であることを特徴とする磁気記録媒体。
- (2) 架橋剤(ポリイソシアネート化合物)との反応率(ゲル分率)の異なる3種類のバインダーを用い、上記3種類のバインダーを混合してなるバインダー組成と架橋剤との反応率が80%以上であり、上記3種類のバインダーを架橋剤との反応率の低い順に添加することを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、磁性粉として強磁性体金属粉末を用いた塗布型の磁気テープ、磁気ディスク等の磁気記録媒体およびその製造方法に関するものであり、特に耐久性に優れた磁気記録媒体を提供するものである。

従来の技術

一般に磁気記録媒体は、磁性粉およびバインダーを主成分とする磁性塗料をポリエチレンテレフタレート等の非磁性支持体上に塗布、乾燥することによって製造される。

近年特に高密度記録への要求が高まり、ビデオ、オーディオ機器およびコンピュータ等に用いられる磁気テープ、磁気ディスク等の磁気記録媒体では、記録波長とトラック幅の微小化、磁性層ならびに支持体の薄膜化を実現することが必要不可欠となってきている。

このため従来の酸化物系磁性粉末に比べて、保磁力(Hc)および飽和磁化(σs)が大きく、しかも微粒子化している強磁性体金属粉末が採用

されるようになってきた。

しかしながら強磁性体金属粉末は硬度が低いため、これを用いた磁気記録媒体の磁性層の走行耐久性あるいは磁性層の耐摩耗性が不十分となり、磁性層表面の傷の発生ならびに強磁性体金属粉末の磁性層からの脱落などが起こりやすく、その結果としてドロップアウト等の問題が発生しやすくなった。

さらに磁気記録再生装置のポータブル化、カメラ一体型等の普及により、磁気記録媒体の使用環境は、今まで以上に幅広く、過酷なものになることが予想されるため、磁性層の耐久性をより向上させることが極めて重要となる。

そこで従来より磁性層の耐久性を改善する目的で、複数のバインダーを使用する方法が用いられてきた。さらに特開昭 60-111325 号公報に開示されているようにバインダーの機械的強度（引っ張り強度、破断伸び）を特定することや特開昭 60-59522 号公報に開示されているようにバインダーの分子量（Mn）を特定すること

的としている。

課題を解決するための手段

上記課題を解決するために本発明は、架橋剤（ポリイソシアネート化合物）との反応率（ゲル分率）の異なる 3 種類のバインダーを用い、しかも上記 3 種類のバインダーを混合してなるバインダー組成と架橋剤との反応率を 80% 以上とすること、さらに磁性塗料調製時に、上記 3 種類のバインダーを架橋剤との反応率の低い順に添加すること、を必須の要件として構成するものである。

作用

本発明は上記した構成により、官能基間（イソシアネート基と水酸基）の付加反応によって溶剤に不溶不融である三次元網目構造が形成され、その結果塗膜が強靱となるため、磁性層の耐久性が改善され、テープ走行による磁性層表面の傷の発生（外觀不良）、磁性層からの脱落粉（摩耗粉）によるドロップアウトの発生等が起らなくなる。

さらに磁性塗料調製時に、3 種類のバインダーを架橋剤との反応率が低い順に添加することによ

が促進されている。

発明が解決しようとする課題

しかしながら上記のように複数のバインダーを用いた方法であっても、単にバインダー個々の特性を特定するだけでは、バインダーの架橋剤との反応性の違い、あるいは強磁性体金属粉末表面への吸着能力の違いなどから予期した効果が得られない場合が多く、磁性層の耐久性を改善する手立は試行錯誤にたよる以外困難であるという問題を有していた。

本発明は、単に 1 つ 1 つのバインダーの特性を特定するのではなく、複数のバインダーと架橋剤（ポリイソシアネート化合物）とが共存した混合組成について、反応率（ゲル分率）を調節することにより、塗膜強度を向上させ、磁性層の耐久性を真に改善できるバインダーを提供しようとするものである。さらに強磁性体金属粉末の分散性を悪化させることなく、より磁性層の耐久性（走行耐久性、スチル特性）を向上させるためにバインダーの添加方法を真に決定しようとすることを目

り、架橋剤との反応性が良好であるバインダーを磁性粉表面に強く吸着固定されることなく、架橋剤との反応率の低いバインダーで先に磁性粒子分散に有効な吸着層を形成させることができるために、電磁変換特性を確保しつつ、磁性層の耐久性を著しく向上させた磁気記録媒体を得ることができる。

実施例

以下本発明の実施例について詳しく説明する。なお実施例および比較例において、材料の各部数は強磁性体金属粉末を 100 とした場合の重量部数を示す。

実施例 1

|                                  |          |
|----------------------------------|----------|
| 強磁性体金属粉末                         | …… 100 部 |
| 〔平均長軸径 0.18 $\mu$ m、平均軸比 1 : 10〕 |          |
| バインダー ①                          | …… 12 部  |
| <塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂>              |          |
| バインダー ②                          | …… 4 部   |
| <ポリウレタン樹脂>                       |          |
| バインダー ③                          | …… 4 部   |

## &lt;ポリウレタン樹脂&gt;

研磨材 …… 8 部

< $\alpha$ -A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>

カーボンブラック …… 3 部

潤滑剤 …… 5 部

ステアリン酸 …… 2 部

パルミチン酸 …… 2 部

オレイン酸-n-ブチル …… 1 部

架橋剤 …… 5 部

ポリイソシアネート化合物 (日本ポリウレタン社製: コロネートL)

混合溶剤 …… 300 部

MEK/トルエン/シクロヘキサノン

= 3/3/2

上記の組成物のうち、強磁性体金属粉末およびカーボンブラックをプラネタリーミキサー

(PLM) に投入し、まず混合溶剤30部を用いて濃潤した後、バインダー①、②、③の順に添加し、10時間混練を行う。次に研磨材と混合溶剤200部を添加し、サンドミルにより分散を行い

(ポリイソシアネート化合物 (日本ポリウレタン社製: コロネートL) との反応率 (ゲル分率) は87%であった。

## 実施例2

実施例1でのバインダーの代わりに

バインダー ④ …… 10 部

塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール

共重合体樹脂

バインダー ⑤ …… 4 部

## &lt;ポリウレタン樹脂&gt;

バインダー ⑥ …… 6 部

## &lt;ポリウレタン樹脂&gt;

を用い、その添加方法をバインダー④、⑤、⑥の順とする以外は実施例1と同様な方法により、8mm VTR用メタルテープを作成した。

ここで用いた3種類のバインダー (バインダー④、⑤、⑥) と架橋剤 (ポリイソシアネート化合物 (日本ポリウレタン社製: コロネートL) ) との反応率 (ゲル分率) は、以下の通りである。

バインダー ④ : 70%

磁性塗料原液とした。さらに潤滑剤、架橋剤、混合溶剤70部を添加し、ディスパーにて混合液拌を行い磁性塗料を調整した。次に平均孔径0.4μmのフィルター (日本濾器製: HT40) により濾過した塗料を10μm厚のポリエチレンテレフタレート (PET) 上に塗布し、配向、乾燥、スーパーカレンダーによる鏡面加工処理を施した。硬化処理を行なった後磁性層と反対側のポリエチレンテレフタレート上にカーボンブラックを主成分とするバックコート層を設け、8mm幅にスリットして8mm VTR用メタルテープを作成した。

ここで用いた3種類のバインダー (バインダー①、②、③) と架橋剤 (ポリイソシアネート化合物 (日本ポリウレタン社製: コロネートL) ) との反応率 (ゲル分率) は、以下の通りである。

バインダー ① : 68%

バインダー ② : 81%

バインダー ③ : 95%

また上記3種類のバインダー (バインダー①、②、③) からなる混合バインダー組成と架橋剤

バインダー ⑤ : 74%

バインダー ⑥ : 91%

また上記3種類のバインダー (バインダー④、⑤、⑥) からなる混合バインダー組成と架橋剤 (ポリイソシアネート化合物 (日本ポリウレタン社製: コロネートL) ) との反応率 (ゲル分率) は83%であった。

## 比較例1

実施例1でのバインダーの代わりに

バインダー ⑦ …… 12 部

## &lt;塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂&gt;

バインダー ⑦ …… 4 部

## &lt;ポリウレタン樹脂&gt;

バインダー ⑧ …… 4 部

## &lt;ポリウレタン樹脂&gt;

を用い、その添加方法をバインダー①、⑦、⑧の順とする以外は実施例1と同様な方法により、8mm VTR用メタルテープを作成した。

ここで用いた3種類のバインダー (バインダー①、⑦、⑧) と架橋剤 (ポリイソシアネート化合物

物（日本ポリウレタン社製：コロネートL）との反応率（ゲル分率）は、以下の通りである。

バインダー ① : 68%

バインダー ⑦ : 71%

バインダー ⑧ : 77%

また上記3種類のバインダー（バインダー①、⑦、⑧）からなる混合バインダー組成と架橋剤（ポリイソシアネート化合物（日本ポリウレタン社製：コロネートL））との反応率（ゲル分率）は73%であった。

#### 比較例2

実施例1でのバインダーの代わりに

バインダー ④ ..... 10部

塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアル

コール共重合体樹脂

バインダー ⑤ ..... 4部

<ポリウレタン樹脂>

バインダー ② ..... 6部

<ポリウレタン樹脂>

を用い、その添加方法をバインダー④、⑤、②の

実施例2でのバインダーの添加方法をバインダーの一括投入（バインダー④、⑤、②の同時添加）に変更する以外は実施例2と同様な方法により、8mm VTR用メタルテープを作成した。

上記したバインダーと架橋剤（ポリイソシアネート化合物（日本ポリウレタン社製：コロネートL））との反応率（ゲル分率）の測定方法を以下に示す。

#### (1) 単一バインダー組成の反応率（ゲル分率）

単一バインダー/架橋剤=10/1の組成で作製したクリアー塗膜に60℃×24hrの熱処理（硬化処理）を行う。その後、得られた塗膜についてMEK不溶分を算出する。

#### (2) 混合バインダー組成の反応率（ゲル分率）

実施例および比較例において設定した混合バインダー/架橋剤の組成で作製したクリアー塗膜に60℃×24hrの熱処理（硬化処理）を行う。その後、得られた塗膜についてMEK不溶分を算出する。

以上の実施例および比較例にて得られた各8mm

順とする以外は実施例1と同様な方法により、8mm VTR用メタルテープを作成した。

ここで用いた3種類のバインダー（バインダー④、⑤、②）と架橋剤（ポリイソシアネート化合物（日本ポリウレタン社製：コロネートL））との反応率（ゲル分率）は、以下の通りである。

バインダー ④ : 70%

バインダー ⑤ : 74%

バインダー ② : 81%

また上記3種類のバインダー（バインダー④、⑤、②）からなる混合バインダー組成と架橋剤（ポリイソシアネート化合物（日本ポリウレタン社製：コロネートL））との反応率（ゲル分率）は75%であった。

#### 比較例3

実施例1でのバインダーの添加方法をバインダー④、⑤、②の順に変更する以外は実施例1と同様な方法により、8mm VTR用メタルテープを作成した。

#### 比較例4

VTR用メタルテープについて以下の測定を行った。

#### (1) C/N (5.0 MHz/4.5 MHz)

5.0 MHzにおける信号と4.5 MHzにおけるノイズの比を測定した。C/N測定用8mm VTRとしてMVS-5000（KODAK社製）を用いた。また記録再生ヘッドはアモルファス合金を使用し、実施例1の8mm VTR用メタルテープのC/Nを基準（0dB）として相対値にて示した。

#### (2) ドロップアウト

C/N測定用と同様の8mm VTRを用い、各ビデオテープ試料を40℃-80%RHの環境下で200パス走行させる（耐久試験）。耐久試験前後の各ビデオテープ試料について、15μsにわたって16dB以上の出力低下が発生する1分間あたりの個数を測定した。

#### (3) ヘッド粉付着

上記(2)による耐久試験後の磁気ヘッド、シリンダー部の粉付着量を顕微鏡で観察し、粉付着

の程度についての5段階評価を行った。評価として粉付着が見られず、実用上全く問題のないものを5とし、粉付着量が多く、実用上問題のあるものを1とした。

#### (4) 走行傷

上記(2)による耐久試験後のテープ磁性層面の走行傷を目視で観察し、走行傷の程度についての5段階評価を行った。評価として走行傷が見られず、実用上全く問題のないものを5とし、走行傷が多く、実用上問題を有するものを1とした。

#### (5) スチルライフ

スチル測定用に改造した8mm VTRを用い、-10で、30g荷重の条件で、あらかじめ録画しておいた静止画を再生し、その画像信号が6dB落ち込むまでの時間を示した。第1表に結果を示す。

(以下 余 白)

第1表

| サンプル<br>No. | C/N<br>(dB)<br><5.0MHz/4.5MHz> | ドロップアウト<br>(回/分)<br><15μs-16dB> |     | 耐久後のヘッド<br>シリンダー部の<br>粉付着量<br>(5段階評価) | 耐久後のテープ<br>磁性層面の走行<br>傷<br>(5段階評価) | スチルライフ<br>(分) |
|-------------|--------------------------------|---------------------------------|-----|---------------------------------------|------------------------------------|---------------|
|             |                                | 初期値                             | 耐久後 |                                       |                                    |               |
| 実施例1        | 0.0                            | 4                               | 5   | 5                                     | 5                                  | 120以上         |
| 実施例2        | +0.5                           | 5                               | 8   | 5                                     | 4                                  | 120以上         |
| 比較例1        | -0.2                           | 13                              | 40  | 2                                     | 2                                  | 40            |
| 比較例2        | -0.2                           | 12                              | 31  | 3                                     | 2                                  | 65            |
| 比較例3        | -1.5                           | 8                               | 15  | 4                                     | 3                                  | 95            |
| 比較例4        | -0.4                           | 10                              | 18  | 4                                     | 4                                  | 120以上         |

なお上記の実施例では、8mm VTR用メタルテープのみにについて説明したが、強磁性体金属粉末を用いた他の塗布型の磁気テープ、磁気ディスク等の磁気記録媒体についても同様に適用できる。

#### 発明の効果

以上のように本発明は、架橋剤（ポリイソシアネート化合物）との反応率（ゲル分率）が異なる3種類のバインダーを用い、しかもこれら3種類のバインダーを混合してなるバインダー組成と架橋剤との反応率が80%以上であり、さらに磁性塗料調製時に、これら3種類のバインダーを架橋剤との反応率の低い順に添加する構成により、磁性層の耐久性に優れた磁気記録媒体の提供を可能とするものである。

代理人の氏名 弁理士 栗野重孝 ほか1名